

**ION-CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE**

**Patent number:** JP3139552  
**Publication date:** 1991-06-13  
**Inventor:** KASHIMA MIKITO; others: 01  
**Applicant:** UBE IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L53/00; C08L71/02; H01B1/12; H01M6/18;  
H01M10/40  
- **europaen:**  
**Application number:** JP19890276459 19891024  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP3139552**

**PURPOSE:** To obtain a high ionic conductivity and excellent mechanical properties by hardening a compsn. comprising an acryloyl-modified polyalkylene oxide, a polyalkylene glycol-polyvinyl chloride block copolymer, and an inorg. ionic salt.

**CONSTITUTION:** The title solid electrolyte is prepd. by hardening a compsn. comprising an acryloyl-modified polyalkylene oxide, a block copolymer contg. a polyalkylene glycol and a polyvinyl chloride, and an inorg. ionic salt. The acryloyl-modified polyalkylene oxide pref. has a mol.wt. of about 250-3000. The addition of a polyalkylene glycol of the general formula,  $R'O-(CH_2CHRO)_n-R''$  (wherein R, R', and R'' are each H or lower alkyl; and (n) is an integer of 3-30), or a deriv. thereof as the fourth component to the compsn. can further enhance the ionic conductivity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al  
U.S. Serial No.: Not Yet Known  
Filed: April 14, 2004  
TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE  
COMPOSITION AND METHOD...  
Exhibit 4

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-139552

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月13日

C 08 L 53/00

LLZ A

7142-4J

LLV B

7142-4J

71/02

LQD B

6917-4J

LQE A

6917-4J

H 01 B 1/12

Z

7244-5G

H 01 M 6/18

E

8222-5H

10/40

A

8939-5H

// C 08 G 65/32

NQH

6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 イオン伝導性固体電解質

⑰ 特 願 平1-276459

⑱ 出 願 平1(1989)10月24日

⑲ 発 明 者 加 島 幹 人 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
研究所内⑳ 発 明 者 高 橋 透 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉  
研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉒ 代 理 人 弁理士 渡邊 一平 外2名

## 明 細 書

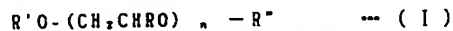
## 1. 発明の名称

イオン伝導性固体電解質

## 2. 特許請求の範囲

(1) ①アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、②ポリアルキレングリコールとポリ塩化ビニルとを含むブロック共重合体及び③無機イオン塩とからなる組成物を硬化させてなることを特徴とするイオン伝導性固体電解質。

(2) 前記組成物に更に④下記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールまたはその誘導体を含有してなる請求項(1)記載のイオン伝導性固体電解質。



(但し、R、R'及びR''は水素または低級アルキル基、nは3～30の整数を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、イオン伝導性固体電解質に関する。

本発明のイオン伝導性固体電解質は、一次電池、

二次電池、エレクトロクロミック表示素子等の固体電解質として利用できる。

(従来の技術)

一次電池、二次電池、エレクトロクロミック表示(以下、単にECDとする。)素子等の電解質としては従来より液体のものが用いられてきた。しかしながら、液体電解質は部品外部への液漏れや電極物質の溶出等が発生し易いため長期信頼性に問題がある。

それに対し固体電解質は上記のような問題が生ずることがなく、各装置における部品の構成が簡略化でき、更に薄膜化により部品の軽量化及び小型化が可能となる等の利点を有している。

これら固体電解質の材料には、従来より例えばβ-アルミナ、酸化銀、ルビジウム、ヨウ化リチウム等の無機物が用いられているが、無機物は任意の形状に成形、成膜するのが困難な場合が多く、かつ一般に高価格であるため実用上は問題が多い。

一方、無機物に代わり高分子をベースとする固

体高分子電解質（以下、単にSPEとする。）は、均一な薄膜で任意な形状に容易に加工できる長所を有することから、種々のポリマーをベースに用いるSPEが研究され、またそれらに応用する電池あるいはECD素子が提案されている。

従来からよく知られているSPEとしては、高分子量のポリエチレンオキシド（以下、単にPEOとする。）をベースポリマーとした無機イオン塩との複合体がある。このPEOをベースとしたSPEは、常温で結晶性を有するため良好なイオン伝導性を示さず各種改良がなされ、例としてポリエチレンオキシド構造を有する誘導体や他のポリマーとのブレンド物等結晶化の起こりにくい高分子をベースポリマーとし、イオン伝導性の改良・向上を目的としたSPEが多く提案されている。例えば、ベースポリマーとして特開昭58-82477公報では錯合ポリマーと網状構造化ポリマーとのブレンド物が、同58-188062公報ではPEOとポリメタクロイルオキシベンゾエートとの配合物が、同60-216462公報では

ジメチルシロキサンとPEOとの共重合物が、同61-47113公報ではポリエチレンオキシドメタクロイルポリマーとポリメタクリル酸金属塩の複合物が、同61-260557公報ではリン酸エステルマクロマーが、同62-285954公報ではポリエチレングリコールジアクリレートを含む組成物の硬化物が、同63-136408公報では分枝状PEOが、同63-136409公報ではエチレンオキシド付加ポリシロキサン変性物が、特開平1-107477公報ではアリル化ポリエーテルグリコール重合物がそれぞれ提案されている。

更に、低分子量ポリエチレンオキシドを他のベースポリマーに配合してイオン伝導性を改良したSPEが、例えば、アメリカ特許第4654279号公報、特開昭63-139226公報、特開平1-107470公報等に提案されている。

しかし、この低分子量ポリエチレンオキシドを添加してイオン伝導性を向上させる方法は、添加量によっては固体電解質の機械的特性が低下する

おそれがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

SPEを電池、エレクトロクロミック等を使用する場合、その特性としてイオン伝導性以外に、その機械的特性も重要な因子となる。例えば、高分子のフィルム形成能に着目して、超薄型リチウム電池のイオン伝導性隔膜への応用の開発が進められているが、この場合、SPEフィルムの機械的強度が不十分であると、電池製造時の負極や正極シート等との積層工程において破損し易く、破損が生じた場合は負極と正極とがショートし電池性能が著しく低下することになる。また、リチウム電池において放電の際、負極活物質のリチウム金属がリチウムイオンとして溶出し、負極の体積が減少すると共に正極活物質中にリチウムイオンが取り込まれて、正極の体積が増加する。従って、これらの変形にも対応できる機械的特性がイオン伝導性隔膜として要求されている。

更に、上記した超薄型リチウム電池のイオン伝導性隔膜ばかりでなく、SPEをカメラ用の渦巻

き型リチウム電池のセパレーターに適用する場合には、より厳しい強度等の機械的特性が要求される。

上記したようにSPEにおいては、そのイオン伝導性の向上だけでなく、その強度等の機械的特性の向上も併せて要望されているのが現状である。これらの要望にあって、上記の従来から提案されているSPEは、いずれもイオン伝導性が未だ不十分であったり、機械的強度や安定性等の点で必ずしも満足のいく特性が得られていない。

本発明は、従来の固体高分子電解質の欠点を改良し、優れたイオン伝導性及び機械的特性を併せて有するイオン伝導性固体電解質組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、①アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、②ポリアルキレングリコールとポリ塩化ビニルとを含むブロック共重合体及び③無機イオン塩とからなる組成物を硬化させてなることを特徴とするイオン伝導性固体電解質が提供

される。

また、前記組成物に更に第4成分として下記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールまたはその誘導体を含む含有させてなるイオン伝導性固体電解質が提供される。



(但し、R、R'及びR''は水素または低級アルキル基、nは3～30の整数を示す。)

以下、本発明の組成物について、詳細に説明する。

本発明の固体電解質を構成する組成物の第1成分であるアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、トリエチレングリコールモノアクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコ

ールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールトリメチロールプロパントリアクリレート及びこれら化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの任意の割合からなる共重合体構造に代えた化合物等が挙げられる。

上記アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドはエチレンオキシド重合体のポリエチレングリコールやポリプロピレンオキシド重合体のポリプロピレングリコール等をアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等により変性することにより得られるが、市販されているものを用いることができる。

本発明のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドの分子量は、特に制限されるものでなく通常は200～30000、好ましくは250～3000のものが用いられる。また、2種以上のアク

リロイル変性ポリアルキレンオキシドを併用してもよい。

本発明の固体電解質を構成する組成物には、第2成分としてポリアルキレングリコールとポリ塩化ビニルとを含むブロック共重合体が含まれる。このブロック共重合体は一般には、ポリアルキレングリコールに塩化ビニルモノマーを作用させるか、あるいはポリ塩化ビニルにアルキレングリコールを作用させて得ることができる。例えば、ポリエチレングリコールとアゾビスシアノペンタン酸クロリドとを重縮合させて得られるアゾ基含有ポリエチレングリコールを開始剤として塩化ビニルモノマーをラジカル重合することによりポリエチレングリコールとポリ塩化ビニルとを含むブロック共重合体を得ることができる。

上記第2成分のブロック共重合体を構成するポリアルキレングリコールは、一般式  $HO-(CH_2-CH(R)-O)_n-H$  で表され、Rが水素または低級アルキル基であるエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等のアルキ

レングリコールの重合体であって、重合度nが5～1000、好ましくは10～750のものが用いられる。

本発明の固体電解質を構成する組成物の第3成分である無機イオン塩としては特に制限されないが、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $NaI$ 、 $NaSCN$ 、 $NaBr$ 、 $KI$ 、 $CsSCN$ 、 $AgNO_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $Mg(ClO_4)_2$ 等のLi、Na、K、Cs、Ag、Cu及びMgのうちの少なくとも一種を金属イオンとして含む無機イオン塩を使用するのが好ましい。また、無機イオン塩は2種以上複数併用して用いてよい。

本発明において、固体電解質を構成する組成物の第3成分の無機イオン塩は、上記第1成分のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド及び第2成分のポリアルキレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体のポリアルキレングリコールにおけるアルキレンオキシドユニット(以下、単にEOとする。)に対し、無機イオン塩が好ましくは0.05～50モル%の範囲、より好ましくは

0.1～30モル%の範囲となるように含有させるのがよい。

無機イオン塩の含有量が多すぎると、過剰の無機イオン塩が解離しないで単に混在することになり、そのためイオン伝導性が低下するため好ましくない。また、含有量が少なすぎると、解離するイオンの数が少なくイオン伝導性が低下することになり、上記範囲の含有量とするのがよい。

本発明の固体電解質は、上記の第1成分のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、第2成分ブロック共重合体をベースポリマーとして、第3成分無機イオン塩を添加混合してなる組成物を硬化させることによって得ることができる。

また、本発明においては、上記アクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、ブロック共重合体及び無機イオン塩とからなる組成物に、更に前記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールまたはその誘導体を第4成分として添加含有させ、イオン伝導性を高めることができる。

一般式(1)で表されるポリアルキレングリコ

ルを添加含有させる。この含有量が多すぎると組成物の機械的強度が低下して実用上望ましくない。

本発明の固体電解質は、第1成分のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド、第2成分の前記ブロック共重合体及び第3成分の無機イオン塩とを、またはそれらに更に上記(1)式で表されるポリアルキレングリコールまたはその誘導体を添加混合してなる組成物を硬化させることにより得ることができる。

各成分の添加混合は、公知のいずれの方法を用いても行うことができ、特に制限されるものでない。例えば、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の溶媒を用いて均一に混合してもよいし、常温または加熱下で機械的に混練し均一化してもよい。

また、本発明の固体電解質を構成する組成物を硬化する手段としては、加熱による硬化や、紫外線、可視光線等の活性光線の照射による硬化等の方法が用いられる。

ール及びその誘導体としては、例えばテトラエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、オクタエチレングリコール及びそれらのモノあるいはジメチルエーテル誘導体、並びに上記のエチレングリコール構造をプロピレングリコールまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合構造に代えた化合物等が挙げられる。これらポリアルキレングリコール等は、2種以上の複数を併用してもよい。

この場合のポリアルキレングリコール及びその誘導体の分子量は約100～2000のものが好ましい。この分子量が高すぎると、イオン伝導性が低下する。一方、この分子量が低すぎると、気化しやすくなり固体電解質から徐々に気化するおそれがあり好ましくない。

また、ポリアルキレングリコール及びその誘導体の本発明の固体電解質における含有量は、前記アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと、前記ブロック共重合体に対し、500重量%以下が好ましく、より好ましくは400重量%以下で添

加する。硬化を加熱方法で行う場合、固体電解質に必要な開始剤として過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ヒューチルパーオキシビバレート、ジソプロピルパーオキシカーボネート等を添加するのが好ましい。

また、活性光線にて硬化させる場合は、固体電解質に光重合開始剤として、ベンゾイン、2-メチルベンゾイン、トリメチルシリルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、アセトフェノン、アントラキノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等を添加するのが好ましい。

上記のようにして得られる本発明の固体電解質は、フィルム状、繊維状、パイプ状、チューブ状に成形して用いるか、またはこれら成形したものを更に加工して用いてもよい。成形加工は、プレス法、押出法、キャスト法等のいずれの成形方法を用いてもよい。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例について詳しく説明する。但し、本発明は、本実施例に限定されるものでない。

#### 実施例 1

[ ポリエチレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体の合成 ]

分子量 8000 のポリエチレングリコールを溶媒としてトリクロロエチレンを用い、シアノペンタン酸クロリドとトリエチルアミンを加えて反応させて、アゾ基含有ポリエチレングリコールを製造した。

得られたアゾ基含有ポリエチレングリコールを開始剤にし、塩化ビニルモノマーを重合させポリエチレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体の数平均分子量は、約 10 万であった。

[ イオン伝導性固体電解質の製造 ]

メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (新中村化学工業 AM-90G<sup>®</sup>) 1.7 g、上記の方法で得られたポリエチレングリコール・

張強度は、30 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 2

実施例 1 において、第 4 成分として、更にポリエチレングリコールジメチルエーテル (分子量 400、旭電化工業 CLE-400<sup>®</sup>) を 1.0 g 加えた以外は実施例 1 と同様にして固体電解質フィルムを得た。

得られたフィルムのイオン伝導度及び引張強度を実施例 1 と同様に測定した。その結果、イオン伝導度  $\sigma$  は  $8.0 \times 10^{-4}$  S/cm、引張強度は 15 kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 比較例 1

ポリエチレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体に替えて、平均分子量が約 10 万のポリエチレンオキシドを用いた以外は、実施例 1 と全く同様にしてフィルム状の組成物を得て、そのイオン伝導度及び引張強度について実施例 1 と同様に測定した。

その結果、イオン伝導度  $\sigma$  は  $2.0 \times 10^{-5}$  S/cm であり、引張強度は 5 kg/cm<sup>2</sup>であった。

ポリ塩化ビニルブロック共重合体 0.3 g、無機イオン塩としての過塩素酸リチウム (LiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) の濃度 0.1 g/cc のテトラヒドロフラン溶液 2 cc 及び 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.004 g をテトラヒドロフラン 10 ml 中に混合溶解し均一溶液とした。この均一溶液を窒素気流下でアルミシャーレ中に薄く流延して、その後、真空乾燥にてテトラヒドロフランを除去し、更に、窒素雰囲気にて 250 W の超高圧水銀灯を用い 5 mW/cm<sup>2</sup> の照度で 3 分間照射して、ゴム弾性を有した硬化フィルムを得た。

得られたフィルムのイオン伝導度 ( $\sigma$ ) を、室温にて複素インピーダンス法で測定した。その結果、得られた固体電解質フィルムは  $2.3 \times 10^{-3}$  S/cm のイオン伝導度を示した。

また、得られたフィルムの機械的強度特性を測定するため、幅 0.4 cm、厚さ 0.04 cm で打ち抜いた試験片を作成して、その試験片の引張強度をオートグラフ (島津製作所製 D-5000) を用いて測定した。その結果固体電解質フィルムの引

#### 比較例 2

ポリエチレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体に替えて、平均分子量が約 10 万のポリエチレンオキシドを用いた以外は、実施例 2 と全く同様にしてフィルム状の組成物を得て、イオン伝導度及び引張強度について、同様に測定した。

その結果、イオン伝導度  $\sigma$  は  $6.5 \times 10^{-4}$  S/cm であり、引張強度は 15 kg/cm<sup>2</sup>であった。

上記の実施例及び比較例より明らかなように、本発明のアクリロイル変性ポリアルキレンオキシド及びポリアルキレングリコール・ポリ塩化ビニルブロック共重合体を用い、無機イオン塩または無機イオン塩及びポリアルキレングリコールあるいはその誘導体とからなる固体電解質は、優れたイオン伝導性及び機械的強度を併せ持つことが分かる。

(発明の効果)

本発明のイオン伝導性固体電解質は、従来のものに比して、イオン伝導性も高く、且つ優れた成

形加工性及び機械的特性を有し、一次電池、二次電池、燃料電池、エレクトロクロミック表示素子等に使用する固体電解質として工業上極めて有用である。

代理人 弁理士 渡邊 一平